

Синтез и свойства порошка $\text{NiO—ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$

Т. А. Солнцева

Детально описана методика получения наноразмерных порошков диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия и покрытого оксидом никеля, химическим соосаждением компонентов и изучены свойства синтезированного продукта.

Введение

В настоящее время, в период энергетического кризиса, поиск и разработка новых альтернативных источников энергии становятся целью многочисленных исследований. Среди альтернативных источников особое внимание уделяется твердооксидным топливным ячейкам (SOFC), вырабатывающим электрический ток в процессе химической реакции. Это перспективные системы производства энергии с достаточно высоким КПД (50—60%), хорошими экологическими характеристиками [1, 2] и отсутствием шума. Топливная ячейка состоит из анода, катода и электролита. Наиболее ответственным узлом устройства является анод, поскольку именно на аноде происходит окисление топлива. Самые распространенные анодные материалы изготавливают из оксидных порошков никеля (NiO) и стабилизированного иттрием оксида циркония (YSZ) [3, 4] смешиванием в различных мельницах. Для обеспечения качественного смешивания процесс проводят в разных средах (как правило, жидких), увеличивают длительность процесса (более 10 ч), что приводит к появлению некоторых нежелательных примесей в получаемых смесях, а потом и в конечных продуктах. В связи с этим наиболее приемлемым будет прямое получение композитного порошка $\text{NiO—ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ требуемого состава.

Цель данной работы — получение композитного порошка NiO—YSZ химическим синтезом и исследование его основных свойств. В работе использована технология синтеза нанопорошка YSZ химическим совместным осаждением компонентов, что предполагает одновременное выделение в осадок двух или более компонентов в таких условиях, когда каждый из них мог бы выделиться в осадок отдельно, независимо от других [5].

Экспериментальная часть

Технологическая схема процесса получения порошка сложного оксида $\text{NiO—ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ представлена на рис 1. В исходный раствор, содержащий оксихлорид циркония ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) и нитрат иттрия [$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], капельным методом вводится осадитель — 25%-ный водный раствор аммиака. Процесс осаждения проводится при $\text{pH} \sim 8\text{—}10$. После образования гелеподобного осадка, имеющего состав сложного гидроксида циркония—иттрия, по каплям вводится раствор азотнокислого никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Процесс проводили при постоянном перемешивании раствора, а затем и образовавшегося геля с помощью магнитной



Рис. 1. Технологическая схема процесса получения порошка $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$.

Результаты и их обсуждение

Высушенные порошки сложного гидроксида прокаливали. Основными факторами, влияющими на конечные размеры порошков образующихся оксидов, являются температура и время прокаливания. Влияние основных параметров прокаливания на удельную поверхность образующихся оксидных порошков показано на рис. 2. Для сравнения приведена такая же зависимость для порошка стабилизированного оксида циркония (YSZ). Порошки обоих видов (YSZ и NiO—YSZ) имеют практически одинаковую зависимость удельной поверхности от температуры прокаливания исходных гидроксидов. Определен оптимальный температурный интервал прокаливания — 400—500 °С. При более высоких температурах начинается резкое снижение удельной поверхности оксидного порошка или его укрупнение. Были синтезированы оксидные порошки с удельной поверхностью до 140 м²/г, что соответствует размеру частиц ~10 нм.

Известно, что терморезистивный синтез сильно зависит от удельной поверхности исходных фаз, температуры и скорости нагревания [8]. В литературе имеются данные по исследованиям процессов термической диссоциации при разложении соединений циркония: оксалата и карбоната циркония, органических солей [9]. В настоящей работе исследовали влияние скорости нагрева на удельную поверхность порошка при разложении сложного гидроксида циркония—иттрия, покрытого гидроксидом

мешалки. Полученный осадок промывали сначала раствором аммиака, постепенно уменьшая количество аммония до полного удаления ионов $[\text{Cl}^-]$ и $[(\text{NO}_3)^-]$, а затем — этиловым спиртом. В отличие от известного метода получения диоксида циркония соосаждением [6], где спиртовые растворы использовали на всех стадиях синтеза, в данном процессе этанол применяли только на конечной стадии для обезвоживания осадка сложного гидроксида циркония—иттрия—никеля. Полученный осадок сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 100—150 °С в воздушной среде. Варьирование основных параметров синтеза (температуры, концентрации раствора), а также температуры и времени сушки осадка позволило получить порошки гидроксида циркония—иттрия—никеля с удельной поверхностью 50—250 м²/г. Удельную поверхность порошков измеряли методом тепловой десорбции азота на газовом хроматографе ГФ-1 [7].

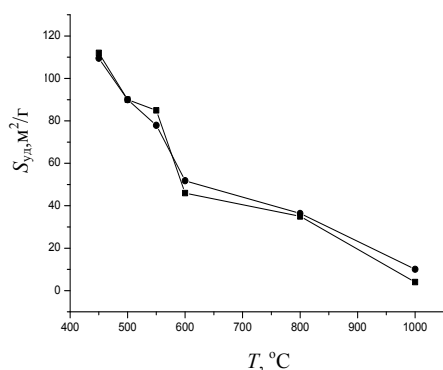


Рис. 2. Влияние температуры прокаливания на удельную поверхность порошков YSZ (■) и NiO—YSZ (●).

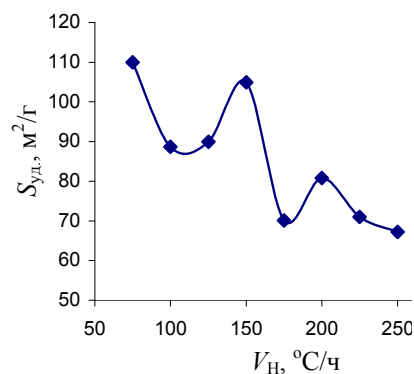


Рис. 3. Влияние скорости нагрева на удельную поверхность синтезированного порошка NiO—YSZ.

никеля. Скорость нагрева реактора до температуры прокаливания последовательно изменяли от 75 до 250 °C/ч. Зависимость удельной поверхности оксидного порошка от скорости нагрева представлена на рис. 3. При увеличении скорости нагрева от 75 до 150 °C/ч удельная поверхность порошка уменьшается от 110 до 104,9 м²/г. Немонотонная зависимость удельной поверхности порошка от скорости нагрева реактора (рис. 3) свидетельствует о существовании нескольких физико-химических процессов и их коллективном вкладе в процесс разложения сложного гидроксида. Это определяет необходимость детального изучения механизмов этого процесса для целенаправленного управления технологией синтеза порошков с заданным уровнем свойств.

Фазовый состав синтезированных порошков изучали методом рентгеновской дифракции в монохроматическом CuK_α -излучении на дифрактометре ДРОН-3. Данные рентгенофазового анализа порошков на основе системы NiO—YSZ представлены в таблице. Анализ данных таблицы показывает, что синтезированные порошки содержат оксид никеля (NiO) кубической модификации, оксид циркония (ZrO_2) тоже кубической модификации; оксид иттрия (Y_2O_3) не образует самостоятельной фазы, а входит в решетку (ZrO_2) в качестве компонента твердого раствора на основе оксида циркония.

Данные рентгенофазового анализа продуктов синтеза порошка NiO—YSZ

2 θ , град	d, нм	hkl	I/I ₁	Фаза
30,510	0,29304	111	44	ZrO ₂
35,194	0,25502	200	10	ZrO ₂
37,31	0,2410	111	70	NiO
43,33	0,2088	200	100	NiO
50,688	0,23051	220	26	ZrO ₂
60,338	0,15339	311	20	ZrO ₂
62,97	0,1476	220	56	NiO
75,53	0,1259	311	22	NiO

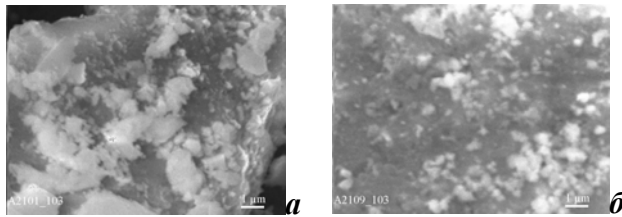


Рис. 4. СЭМ изображения синтезированных порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ (а) и $ZrO_2-Y_2O_3-NiO$ (б), $\times 3000$.

Морфологию синтезированных порошков на основе YSZ с поверхностным слоем из оксида никеля изучали на сканирующем электронном микроскопе Superprobe-733 при увеличениях $\sim 2000-10\,000$. Полученные фотографии микроструктур порошков представлены на рис. 4. Видно, что частицы $ZrO_2-Y_2O_3$ агломерированы в отличие от порошков $ZrO_2-Y_2O_3-NiO$. Таким образом, можно заключить, что добавление в схему осаждения NiO предотвращает агломерацию частиц продукта вследствие большего размера частиц $ZrO_2-Y_2O_3-NiO$ по сравнению с $ZrO_2-Y_2O_3$, согласно результатам анализа удельной поверхности порошков.

Выводы

Методом совместного осаждения компонентов получены порошки диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия и покрытого сверху слоем оксида никеля. Средний размер частиц порошка составляет $\sim 10-30$ нм. Определен фазовый состав синтезированных порошков, исследовано влияние основных параметров синтеза при химическом осаждении на размер частиц и выход продукта. Изучена зависимость удельной поверхности порошков от скорости нагрева и температуры прокаливания.

1. *Minh N. Q.* Ceramic fuel cells // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1993. — **76**, No. 3. — P. 563—588.
2. *Singhal S. G., Kendall K.* High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamental, Design and Applications. — Oxford, UK, Elsevier Ltd. 2003.
3. *Kim H., Rosa C., Boaro M. et al.* Fabrication of highly porous yttria — stabilized zirconia by acid leaching nickel from a nickel—yttria—stabilized zirconia cermet // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2002. — **85**, No. 6. — P. 1473—1476.
4. *Zhu W. Z., Deeve S. C.* A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells // *Mater. Sci. Engng. A.* — 2003. — **362**, No. 1—2. — P. 228—239.
5. *Солнцева Т. А.* Особенности технологии получения нанопорошка стабилизированного диоксида циркония // *ФиПС “Прикладная синергетика в нанотехнологиях”*: Труды Пятого Междунар. междисциплинар. симпозиума, 17—20 ноября 2008 г. — М.: МАТИ, 2008. — С. 279—282.
6. *Mayo M. J.* Synthesis and application of nanocrystalline ceramics // *Materials & Design.* — 1993. — **14**, No. 6. — P. 323—329.
7. *Gredd S. J., Sing K. S. W.* Adsorption, surface area and porosity. — London: Acad. Press, 1982.
8. *Скорород В. В., Уварова И. В., Рагуля А. В.* Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах. — К.: Академперіодика, 2001. — 180 с.
9. *Vasylykiv O., Sakka Y.* Nonisothermal synthesis of yttria — stabilized zirconia nanopowder through oxalate processing // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2000. — **83**, No. 9. — P. 2196—2200.